Jahrgang I **Heft 5/6**
1923 Seite 63—94

MIKROCHEMIE

Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik.

Redaktionelle Leitung:
Dr. ROBERT STREBINGER
Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Redaktion und Administration: **Wien, XIX/2 Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Dozent R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Wien), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Dozent G. KLEIN (Wien), Professor Dr. H. KLEY (Delft, Holland), Dozent L. KOFLER (Wien), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Dozent H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dr. A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Sendai, Japan), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSON (Goeteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, mindestens sechsmal im Jahre, aber in Heften von verschiedenem Umfange.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.

Inhalt:

Seite

Originalabhandlungen:

H. Lieb: Fritz Pregl — Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1923 63

R. Strebinger: Das Cu-Benzoinoxim als Wägungsform in der quantitativen Mikroanalyse 72

F. Feigl: Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse . . 74

O. Kurz: Mikromethoden zur Fettbestimmung der Milch 78

K. Fuchs: Mikroelektrolytische Bestimmung des Goldes 86

F. Kirschner: Die Nickel-dimethyl-glyoxim-Reaktion im Dunkelfeld 88

Referate 89

Bücherschau.

Originalabhandlungen.

Fritz Pregl — Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1923.

Von H. Lieb, Graz.

Die Erteilung des Nobelpreises für Chemie durch die schwedische Akademie der Wissenschaften in Stockholm an Prof. Dr. Fritz Pregl, Vorstand des chemisch-medizinischen Institutes der Universität in Graz, ist wohl der deutlichste Beweis dafür, daß seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der quantitativen organischen Mikroanalyse in der ganzen wissenschaftlichen Welt vollste Anerkennung gefunden haben. Und alle, die Pregl entweder bei ernster Laboratoriumsarbeit oder auch nur außerhalb seines Institutes näher getreten sind, werden sich mit über die große Auszeichnung und hohe Ehrung freuen, insbesonders jedoch die Schar jener Chemiker, die sich eingehend mit mikroanalytischen Arbeiten beschäftigt haben, oder denen Pregls Methoden für ihre Forschungen unentbehrlich geworden sind. Ihrer sind heute nicht mehr wenige; denn von Jahr zu Jahr nimmt die Zahl jener Forscher aus den verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften und der Medizin zu, die sich der neuen Methoden bedienen oder bedienen müssen, da nun auch Probleme, besonders auf dem Gebiete der Biochemie in Angriff genommen werden können, an die man sich früher aus Mangel an Material nicht heranwagen konnte.

Es erübrigt sich, an dieser Stelle noch einmal über die Bedeutung der Mikroanalyse im allgemeinen, der Mikro-Elementaranalyse im besonderen viele Worte zu verlieren. Die Auszeichnung jedoch, die dem Schöpfer der quantitativen organischen Mikroanalyse zuteil wurde, verlangt eine Würdigung seines Schaffens.

Fritz Pregl wurde 1869 in Laibach geboren, besuchte dort das deutsche Gymnasium, bezog dann im Jahre 1887 die Universität in Graz, um Medizin zu studieren und vollendete hier seine Studien. Seither lebt er und schafft er, abgesehen von zwei Unterbrechungen, immer in Graz und ist mit dieser Stadt so verwachsen, daß er keinem Rufe nach auswärts Folge geleistet hat. Wer ihn und sein gut eingerichtetes, schö-

nes Institut näher kennt, wird dies begreiflich finden. Schon frühzeitig interessierte er sich für Physiologie und besonders für physiologische Chemie, weshalb ihn auch sein Lehrer Alexander Rolett schon vor Vollendung seiner Medizinstudien zum Hilfsassistenten am physiologischen Institute bestellte. Hier blieb er durch 14 Jahre bis 1904 und hier erhielt er unter Leitung seines großen Lehrers durch die Beschäftigung mit den bei physiologischen Experimenten erforderlichen feinen Apparaten und Instrumenten jene Ausbildung und jene Förderung seiner besonderen Veranlagung, die ihn in der Folgezeit die Schaffung mikro-chemischer Methoden und Apparate nicht schwer fallen ließen. Er selbst betonte öfter, daß er ohne die gründliche Schulung auf dem Gebiete der Physiologie sich wohl kaum an das schwierige Problem der quantitativen Mikroanalyse herangewagt hätte. In diesen Jahren war es ihm auch gegönnt, am chemischen Institute unter Skraups Leitung zu arbeiten und sich eine gründliche Ausbildung in allen Fächern der Chemie zu erwerben. Im Jahre 1899 habilitierte er sich bereits für Physiologie. Nach Roletts Tode supplierte er die verwaiste Lehrkanzel für Physiologie, verließ jedoch im Jahre 1904 das physiologische Institut, um eine Studienreise nach Deutschland anzutreten. Er arbeitete zuerst ein Semester bei G. v. Hüfner am physiologisch-chemischen Laboratorium in Tübingen, ging dann für kurze Zeit zu W. Ostwald nach Leipzig und endlich auf ein halbes Jahr zu E. Fischer nach Berlin. Nach seiner Rückkehr trat er im Herbste 1905 bei K. B. Hofmann am medizinisch-chemischen Institute als Assistent ein und blieb dort bis zu seiner Berufung als o. Professor für medizinische Chemie an die Universität in Innsbruck im Jahre 1910.

Obwohl Pregl bis dahin bereits eine ganze Reihe wissenschaftlicher Arbeiten veröffentlicht hatte, die sich vor allem mit physiologisch-chemischen Fragen beschäftigten und die in Fachkreisen große Beachtung fanden, unter denen wir auch einige finden, die eine besondere Begabung für das Methodische und seinen Scharfblick für die Lösung praktischer Fragen klar erkennen lassen — ich erwähne die Beschreibung eines Apparates zum Trocknen im Vakuum bei beliebig hohen konstanten Temperaturen, zwei Apparate zur Extraktion wässriger Flüssigkeiten mit Chloroform oder Aether, eine Metho-

Fritz Pregl

de zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen unter Verwendung eines automatisch einstellbaren Verbrennungsofens — so begann doch erst jetzt die Schaffungsperiode, die ihn nach mehrjähriger intensiver, mühevoller Arbeit ein Werk zu veröffentlichen gestattete, durch das er bald in weitesten Kreisen bekannt geworden ist.

Bei seinen Untersuchungen über die Gallensäuren erhielt Pregl ein Abbauprodukt in so geringer Ausbeute, daß er entweder die weitere Untersuchung hätte aufgeben müssen, oder unter Verwendung der bisher üblichen Methoden der Elementaranalyse nur nach Aufarbeitung ungewöhnlich großer Mengen von Ausgangsmaterial hätte weiter arbeiten können. In ähnlicher Lage mag wohl schon mancher Forscher gewesen und vielleicht auch noch vor der Unmöglichkeit gestanden sein, sich größere Mengen an Ausgangsmaterial zu beschaffen. In dieser Situation fand nun Pregl einen Ausweg, der freilich in ein bisher unbearbeitetes Gebiet, das der quantitativen Mikroanalyse führte. Bei seiner guten Ausbildung im Experimentieren, seiner großen manuellen Geschicklichkeit und seiner praktischen Veranlagung konnte er es wagen, auf Methoden zu sinnen, die die Ausführung von Elementaranalysen mit weitaus geringeren Substanzmengen ermöglichen sollten als mit den bisher üblichen Verfahren. Zu solchen Versuchen wurde er noch ermutigt durch die glänzenden Versuchsergebnisse F. Emichs und seiner Schüler auf dem Gebiete der anorganischen qualitativen und quantitativen Mikroanalyse, die die prinzipielle Zulässigkeit und die Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen erwiesen haben.

Sofort, als Pregl daran ging, seine Pläne zu verwirklichen, war es ihm klar, daß sie nur dann mit Erfolg ausgeführt werden könnten, wenn an Stelle der bisher verwendeten Mikrowagen, z. B. der Nernstwage, deren Wägungsbereich und Leistungsfähigkeit so außerordentlich klein ist, daß auch die kleinsten brauchbaren Absorptionsapparate daran nicht hätten gewogen werden können, eine leistungsfähige Wage mit entsprechender Tragkraft zur Verfügung stehe. Eine solche war Pregl schon seit langem bekannt unter dem Namen „Probierwage für Edelmetalle". Sie wurde von W. Kuhlmann in Hamburg gebaut und ihrer erinnerte sich Pregl bei seinen ersten Versuchen und ließ sie dann von Kuhlmann für die

Zwecke der quantitativen Mikroanalyse verbessern und verfeinern. Ihre Leistungsfähigkeit wird heute allgemein anerkannt und bewundert. Lassen sich doch mit ihr bei einer Maximalbelastung von 20 g noch Wägungen mit einer Genauigkeit von ± 0.001 mg feststellen, was einer Empfindlichkeit von 10^{-7} entspricht! Damit übertrifft sie in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit alle bisher gebauten Präzisionswagen und hat auch für die meisten mikroanalytischen Arbeiten die übrigen Mikrowagen verdrängt. Kuhlmanns Leistungen, durch Pregls Arbeiten in weiten Kreisen bekanntgeworden, fanden auch dadurch die entsprechende Würdigung, daß ihm die technische Hochschule in München im Jahre 1923 das Ehrendoktorat verliehen hat.

Die zahlreichen Schwierigkeiten, die sich anfangs einstellten, vermochte Pregl durch eiserne Geduld bei Verfolgung seines Zieles, durch seine Meisterschaft im Glasblasen und im Ersinnen neuer Apparate, in zweijähriger und mühsamer Arbeit soweit zu überwinden, daß die gestellten Aufgaben, d. i. die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in 7—13 mg, des Stickstoffes in 4—8 mg organischer Substanz, sowohl auf gasvolumetrischem Wege, als auch nach dem Verfahren von Kjeldahl, sowie die Bestimmung des Schwefels und des Halogens in 4—8 mg nach den Grundsätzen von Carius, gelöst waren. Zum ersten Mal erfuhr die chemische Welt von diesen mikro-chemischen Methoden durch einen Experimentalvortrag, den Pregl am 27. Februar 1911 in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gehalten hat. Ausführlich beschrieben hat er sie in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. V., S. 1307—1356 (1912).

Ohne auf die Einzelheiten näher eingehen zu können, möchte ich nur einen ganz neuen Gedanken hervorheben, den Pregl damals verwirklicht hat. Um die Verbrennung bei der C-H-Bestimmung möglichst vollständig zu gestalten, werden die Verbrennungsgase in einem kleinen Quecksilbergasometer gesammelt und dann noch einmal durch das Verbrennungsrohr geleitet. Es mag vorkommen, daß diese Methode bei vereinzelten Substanzen noch immer von Bedeutung ist.

Mochten vielleicht viele Chemiker damals der ganzen Sache noch recht skeptisch gegenüber gestanden sein, so sollten

sie durch die weiteren Forschungen und Bemühungen bald eines Besseren belehrt werden. Durchaus noch nicht zufrieden mit den ersten Erfolgen, war Pregl bestrebt, die Arbeitsweise zu vereinfachen, um den Erfolg nicht von der Kunst des Experimentators abhängig zu machen, die Apparate zu verbessern und zu verfeinern, alle möglichen Fehlerquellen aufzudecken und dazu auch noch die für die Verbrennung erforderliche Substanzmenge auf 2—5 mg zu verkleinern. Ferner erforderten manche Erscheinungen und Beobachtungen eine Erklärung, wie z. B. die rein empirisch festgestellte Tatsache daß bei der Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach Dumas erst die Subtraktion des 10. Teiles vom abgelesenen Volumen das wahre Stickstoffvolumen ergibt. Das Ergebnis der vielen Bemühungen der nächsten zwei Jahre war der Ersatz des Quecksilbergasometers durch die Mariotte'sche Flasche und die Verlängerung der Rohrfüllung, was die doppelte Durchleitung der Verbrennungsgase überflüssig machte, die Erfahrungen über die Behandlung der Kautschuk- und Verbindungsschläuche, über die Wichtigkeit der Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse im ganzen Rohrsystem, die Verbesserung der Absorptionsapparate, wodurch sie erst die gewünschte Gewichtskonstanz erreichten, die Schaffung einer Methode zur Verbrennung von Flüssigkeiten und die Einführung der Universalfüllung beim Verbrennungsrohr für die C-H-Bestimmung beliebig zusammengesetzter Substanzen. Beim Mikro-Dumas wurden die Quellen für die zu hohen Gasvolumina aufgedeckt und durch Vermehrung und Verlegung der Kupferschichte an die heißeste Stelle in der Mitte des Rohres die Subtraktion auf 2 Volumprozente vermindert, die sich als notwendig erwies wegen der raumbeschränkten Wirkung der adhärierenden Kalilauge, und, wie später von anderer Seite festgestellt wurde, zum Teil auch wegen der geringen Tension der 50%igen Lauge.

Pregl gestaltete so aus der empirischen Schnellmethode den exakten Mikro-Dumas. Seine Angaben zur Herstellung des Präzisions-mikro-azotometers, der noch Gasvolumina mit einer Genauigkeit von 0.001 ccm abzulesen gestattet, sowie seine Angaben zur Bereitung einer nicht schäumenden Kalilauge und die Behandlung des Kipp'schen Apparates zur Gewinnung luftfreier Kohlensäure seien noch besonders her-

vorgehoben. Damit war eine Methode der Stickstoffbestimmung geschaffen, die auch bei Einwagen von nur 2—3 mg an Genauigkeit der Ergebnisse, an Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig ließ. Es hat sich daher auch seit dem Jahre 1912 noch nie das Bedürfnis nach einer Abänderung geltend gemacht. Wer diese Methoden einmal kennen gelernt hat, wird sich wohl kaum mehr zur Ausführung einer Makro-Dumas-Bestimmung entschließen können.

Weiters wurde die immerhin noch etwas umständliche und zeitraubende Methode der Halogen- und Schwefel-Bestimmung nach Carius durch das prinzipiell ganz neue Verfahren ersetzt, die organische Substanz im Sauerstoffstrom zu verbrennen, die Verbrennungsprodukte über glühende Platinkontaktsterne zu leiten und in halogenfreiem Natriumkarbonat, Wasserstoffsuperoxydlösung aufzufangen. Zum Absaugen der Halogensilberniederschläge wurde ein Halogenfilterröhrchen gebaut, das sich in der Folgezeit in verbesserter Form für mannigfaltige Zwecke glänzend bewährte. Für die Ueberführung der Niederschläge wurde eine sehr einfache automatische Absaugevorrichtung gefunden und zur Gewinnung der letzten Niederschlagsreste die Oberflächenspannungserscheinung zwischen Wasser und Alkohol herangezogen. In jener Zeit ließen praktische Bedürfnisse bei der Untersuchung von Gemüsekonserven in den Lebensmitteluntersuchungsanstalten die Ausarbeitung einer mikro-analytischen Kupferbestimmung wünschenswert erscheinen, was nach Konstruktion eines eleganten Elektrolysenapparates ohne Schwierigkeiten gelang. Schließlich wurde schon damals die Bestimmung einzelner Atomgruppen in organischen Substanzen, wie die des Methyls am Sauerstoff und am Stickstoff und des Karboxyls mit Erfolg begonnen und die ersten Versuche zur Ermittlung des Molekulargewichtes nach dem Verfahren der Siedepunktserhöhung in 7—10 mg Substanz angestellt.

Schon in den Jahren 1911 bis 1912 hatten viele Fachgenossen des In- und Auslandes Pregls Institut in Innsbruck aufgesucht, um die neuen Methoden kennen zu lernen, da er sich nicht entschließen konnte, die Ergebnisse seiner Forschungen in Einzelveröffentlichungen niederzulegen und da er eine zusammenfassende Darstellung nicht früher geben wollte, bevor nicht alle elementaren Bedingungen durchgeprüft und

durchschaut wären und die Methoden sich in mehrjähriger Praxis bewährt hätten. So erfuhren die Fachgenossen nur entweder an Ort und Stelle oder durch Vorträge von den bedeutenden Fortschritten. Vor allem wurde durch einen Experimetalvortrag auf der Naturforscherversammlung im Jahre 1913 in Wien in weiten Kreisen und bei namhaften Forschern das Interesse für die organische Mikroanalyse geweckt. Damals dürfte wohl zum ersten Male in der Welt während der kurzen Zeitspanne eines Experimentalvortrages eine organische Substanz — es handelte sich um Acetanilid — sowohl in Bezug auf ihre elementare Zusammensetzung (C, H, N), als auch in in Bezug auf ihr Molekulargewicht restlos und mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmend öffentlich aufgeklärt worden sein.

Im Herbst 1913 folgte Pregl einem Rufe der medizinischen Fakultät in Graz und übernahm nun als Nachfolger Hofmanns die Leitung des ihm in mehrjähriger Tätigkeit als Assistent und Extraordinarius lieb gewordenen medizinisch-chemischen Institutes. Nach einer kurzen, durch die Uebersiedlung hervorgerufenen Unterbrechung nahm er hier die weiteren Forschungen auf dem Gebiete der organischen Mikroanalyse wieder auf. In liebenswürdigster Weise stellte er den zahlreichen Fachgenossen, die nun bis zum Ausbruch des Weltkrieges nach Graz pilgerten, die Mittel seines Institutes zur Erlernung der Mikroelementaranalyse zur Verfügung und übernahm oft selbst die Unterweisung. Gerade bei dieser Unterrichtstätigkeit in mikroanalytischen Kursen konnte manche Erfahrung über möglicherweise sich einschleichende Störungen gesammelt und am besten festgestellt werden, in welcher Hinsicht die einzelnen Methoden einer Verbesserung, wo einer Vereinfachung bedürfen. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die Einführung der Absorptionsapparate mit Schliff und der Ersatz der Kalilauge durch Natronkalk für die Absorption von Kohlenoxyd.

Die erste öffentliche Anerkennung fanden Pregls Leistungen im Jahre 1914 durch die Verleihung des Liebenpreises durch die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien. Dann kam der Krieg und mit ihm andere Probleme und Interessen und schließlich die alles lähmende Not. Trotzdem raffte sich Pregl im Jahre 1916 auf,

die Ergebnisse seiner jahrelangen Forschungen in Buchform der Oeffentlichkeit zugänglich zu machen. Dazu entschloß er sich erst auf Drängen vieler Fachgenossen und nachdem er zur Ueberzeugung gekommen war, daß alle Methoden einen gewissen Grad von Vollkommenheit erreicht und sich in mehrjähriger Praxis in vielen Laboratorien bereits bewährt hatten. Welches Bedürfnis nach der 1917 bei Julius Springer in Berlin erschienenen Monographie der quantitativen organischen Mikroanalyse und welches Interesse für die neuen Methoden bestand, zeigt der Umstand, daß das Buch trotz der Ungunst der Verhältnisse in wenigen Jahren vergriffen war. Die Anerkennung für die darin niedergelegten Leistungen blieb nicht aus. Am 20. Februar 1920 verlieh ihm die philosophische Fakultät der Universität in Göttingen mit folgender Begründung das Ehrendoktorat: „Pregl hat die Methoden der organischen Mikroanalyse erdacht und in unermüdlicher Arbeit vollkommen durchgebildet. Er hat dadurch die angewandte Chemie wesentlich gefördert und der medizinischen Chemie die Lösung neuer Aufgaben ermöglicht.“ Ferner hat ihn die Akademie der Wissenschaften in Wien, naturwissenschaftliche Klasse, am 31. Mai 1921 zum korrespondierenden Mitglied gewählt.

Die im September 1922 fertiggestellte 2. Auflage der Monographie[1]) konnte Pregl mit einer Reihe nicht unwichtiger Erfahrungen und Beobachtungen bereichern, die von ihm und seinen Mitarbeitern seit dem Erscheinen der ersten Auflage gemacht wurde. Besonders hervorzuheben ist die verblüffend einfache Rückstandsbestimmung in der sogenannten Mikromuffel, die Verbesserung der Apparatur für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, der Ersatz des gekörnten Bleisuperoxydes durch Bleisuperoxydasbest, die Verbrennung niedrig siedender Flüssigkeiten und die Bestimmung des Arsens. Wenn wir nun die verhältnismäßig einfachen Bedingungen, die bei der Durchführung von Makro-Elementaranalysen seit fast einem Jahrhundert als hinreichend erkannt worden sind, mit den Bedingungen vergleichen, die für die Durchführung korrekter Mikroanalysen nach Pregl erforderlich sind,

[1]) Die 2. Auflage von Pregl's Lehrbuch wurde vor kurzem ins Französische übersetzt.

so sehen wir, daß bei Verwendung von Substanzmengen, die dazwischen liegen, selbstverständlich mancher solcher Einfluß bereits vernachlässigt werden kann. In solchen Fällen von einem neuen oder gar verbessertem Verfahren der Mikroanalyse zu sprechen, zeigt einen Mangel an kritischer Ueberlegung bei der Beurteilung der Wichtigkeit oft kleiner Bedingungen.

Wenn ich noch ein Wort über den Wert der Mikroanalyse beifüge, so will ich gar nicht von den großen Vorteilen bezüglich der Material- und Zeitersparnis sprechen. Ich möchte nur auf ein Zitat Windaus[1]) in einer seiner Arbeiten über das Cymarin hinweisen, wo er sagt, daß er die Arbeit bei der Kostbarkeit des Materials und der schwierigen Zugänglichkeit seiner Derivate ohne die Mikroanalyse nach Pregl überhaupt nicht hätte ausführen können und wo er ferner hervorhebt: „Der Wert der Mikroanalyse liegt aber nicht nur darin, daß die Kleinheit der verfügbaren Substanzmengen kein Hindernis mehr bildet, sondern auch darin, daß man sich bei der kurzen Zeitdauer einer mikroanalytischen Bestimmung leichter entschließt, eine größere Anzahl von Analysen auszuführen. Letzteres war gerade in dieser Körperklasse erforderlich. . . ." Die Bedeutung von Pregls Schaffen auf mikroanalytischem Gebiete liegt schließlich auch darin, daß dadurch eine Reihe von Chemikern angeregt wurde, auf ihrem speziellen Arbeitsgebiete Methoden zur Analyse von kleinen Substanzmengen auszuarbeiten, wobei sie sich vielfach Pregl'scher Apparate mit kleinen Abänderungen bedienen konnten. Ich verweise auf die Ausarbeitung mikroanalytischer Methoden für die Weinuntersuchung durch M. Ripper und F. Wohak (Glyzerin- und Alkoholbestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säuren, Trockenrückstandsbestimmung), auf die Arbeiten, welche die Zulässigkeit der Anwendung der Mikroanalyse bei Kohlenanalysen (Strebinger) und Substanzgemischen (Benedetti-Pichler) zeigen, ich verweise ferner auf die Mikrokupferbestimmung in Legierungen (Benedetti-Pichler), die Bestimmung des Selens (F. Wrede), die Bestimmung der Blausäuren in Pflanzenteilen (H. Brunswik).

[1]) Berl. Ber. 48, 981 (1915).

Aus diesen Ausführungen geht wohl zur Genüge hervor, welch bedeutendes Werk Pregl mit seiner organischen Mikroanalyse geschaffen hat und welche Förderung die Forschungen sowohl auf dem Gebiete der reinen Chemie als insbesondere der Biochemie dadurch erfahren.

Das Cu-Benzoinoxim als Wägungsform in der quantitativen Mikroanalyse.

Von R. Strebinger, Wien.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien).

1. Mitteilung.

Zur Bestimmung des Kupfers sind verschiedene gewichtsanalytische Mikromethoden von J. Donau[1]), R. Strebinger[2]), F. Pregl[3]) ausgearbeitet, von denen der Pregl'sche Vorschlag, das Kupfer elektrolytisch zu bestimmen, der einfachste ist. Allen Methoden haftet jedoch der gleiche Uebelstand an, daß ein verhältnismäßig kleiner Wägefehler das Resultat wesentlich beeinflußt, da die vorgeschlagenen Wägungsformen einen hohen Prozentgehalt an Kupfer aufweisen. Noch mehr macht sich jedoch dieser Fehler bemerkbar, wenn das Metall als solches ausgewogen wird, man wird demnach unter ein gewisses Minimum an noch bestimmbarer Kupfermenge nicht hinuntergehen können. Ich habe bereits in der oben angeführten Arbeit darauf hingewiesen, daß mikro-chemisch am brauchbarsten solche Wägungsformen sind, bei denen das Verhältnis des Molekülkomplexes der Wägungsform zu dem des zu ermittelnden Bestandteiles ein großes ist, da dann, je größer dieses Verhältnis ist, umso kleiner die Einwage gewählt werden kann. Bisher hat lediglich die Verwendung des Dimethylglyoxims[4]) in der quantitativen Mikroanalyse dieser Anforderung entsprochen. Neuerdings hat jedoch F. Feigl[5]) ein neues Spezial-Reagens für Kupfer angegeben, das Bezoin-

[1]) J. Donau: Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie. Frankl, Stuttgart 1913.

[2]) R. Strebinger: Oest. Chem. Ztg. 1918, Nr. 8.

[3]) F. Pregl: Die quantitative org. Mikroanalyse. J. Springer, Berlin.

[4]) R. Strebinger: Loc. cit.

[5]) F. Feigl: Bericht d. d. Chem. Ges. 1923, Seite 2083.

oxim, für welches er den Namen „Cupron“[6]) vorschlägt. Dieses fällt in alkoholischer Lösung, Kupfersalze unter Bildung eines voluminösen, flockigen, grünen Niederschlages, der wie F. Feigl zeigte, auch für quantitative Bestimmungen ausgezeichnet verwendbar ist. Der Niederschlag, dem die Formel Cu ($C_6H_5.CH.C.C_6H_5$) zukommt, enthält bloß 22,02% Kupfer und müßte sich daher aus diesem Grunde besonders für Mikromethoden eignen.

Meine ersten Versuche fielen alle zu hoch aus, was durch nicht auswaschbares Benzoinoxim zu erklären war, wie ich nachweisen konnte, da bei Anwendung einer nur 1% Benzoinoximlösung sofort sehr gute Resultate erreicht wurden, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

	Nr.	cm³	Auswage mg	gef. Kupfer mg	△ mg
$\frac{n}{100}$ $CuSO_4$ 1 cm³ = 0,6540 mg Cu	1	10	29,981	6,602	+ 0,068
	2	5	14,939	3,291	+ 0,021
	3	2	6,026	1.327	+ 0,019
	4	1	3,032	0,667	+ 0,013
	5	1	3,018	0,664	+ 0,010
$\frac{n}{1000}$ $CuSO_4$ 1 cm³ = 0,06540 mg Cu	6	5	1,489	0,3279	+ 0,0090
	7	5	1,420	0,3127	— 0,0143
	8	2	0,603	0.1328	+ 0,0020
	9	1	0.316	0,0695	+ 0,0041
	10	1	0.329	0,0724	+ 0,0070

Die von F. Feigl für Makro-Bestimmungen empfohlene Analysenvorschrift mußte den Anforderungen der Mikroanalyse entsprechend abgeändert werden.

Ausgegangen bin ich von 1 ccm einer $\frac{n}{100}$ $CuSO_4$-Lösung, doch stellte sich schon nach den ersten Versuchen die Möglichkeit der Bestimmung des Cu-Gehaltes in einer noch verdünnteren Lösung heraus, weshalb die Versuche mit $\frac{n}{1000}$

[6]) Nicht zu verwechseln mit dem „Kupferon“ von Baudisch, das sich nicht bewährt hat.

$CuSO_4$ vorgesetzt wurden. Die Versuchsergebnisse mit 1 ccm $\frac{n}{1000}$ $CuSO_4$-Lösung Cu=0,0654 mg zeigen nun schon kleine Schwankungen untereinander, so daß man nach den Versuchsergebnissen mit Sicherheit als unterste Grenze für die noch genau bestimmbare Cu-Menge 0,1 mg Cu annehmen kann.

Analysenvorschrift:

Die in einer Fällungseprouvette befindliche Kupfersalzlösung wird mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak versetzt, bis eine klare blaue Lösung entsteht, im Wasserbad erhitzt und aus einer kleinen Pipette tropfenweise 1—2 ccm der 1%igen alkoholischen Benzoinoximlösung zugesetzt. Nun wird die Eprouvette 20 Minuten in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt, wodurch die noch etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar wird. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich ein kleiner Niederschlagsanteil an, der zum Teil an den Wänden der Eprouvette emporsteigt; dieser Anteil darf nun auf keinen Fall eintrocknen, da er sonst nicht mehr aus dem Fällungsgefäß quantitativ herausgebracht werden kann. Sollte nach 20 Minuten die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht farblos geworden sein, war zu viel Ammoniak zugegen, welches geringe Mengen des Benzoinoxim-Kupfers in Lösung hält. Der in ein Pregl'sches Halogenfilterröhrchen filtrierte grüne Niederschlag wird abwechselnd mit ammoniakhältigem Wasser und Alkohol mehrmals gewaschen, endlich im Trockenblock getrocknet und gewogen. In ein und dasselbe Filterröhrchen können nacheinander mehrere Niederschläge gewogen werden, nur muß man vor der Filtration die Asbest-Niederschlagschichte mit warmem Wasser aufquellen lassen. Einige Vorsicht ist bei Reinigung des Halogenfilterröhrchens vor dem Wägen nötig, da der getrocknete Cu-Benzoinoxim-Niederschlag sehr spröde ist und leicht von der Asbestschichte abspringt. Der Niederschlag löst sich leicht in warmer Chrom-Schwefelsäure, so daß ein schon zu schweres Filterröhrchen rasch wieder gebrauchsfähig wird.

Ein großer Vorteil des Benzoinoxims liegt, wie F. Feigl angibt, noch darin, daß es ein wahres Spezialreagens für Kupfer allein ist, daher die Anwesenheit anderer Metalle nicht stört, nur muß, falls andere durch Ammoniak fällbare Metalle zugegen sind, in weinsaurer Lösung gearbeitet werden. Die mikroanalytische Brauchbarkeit dieser Fälle soll einer weiteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse.

Von F. Feigl.
II. Chem. Univ.-Institut, Wien).

1. Nachweis von Sb mit Pyrogallol.

Während das Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, mit zahlreichen Metallsalzen in neutralen Lösungen Niederschläge liefert, die

durchwegs säurelöslich sind, setzt es sich mit Sb (III)-Salzen auch in mineralsaurer Lösung unter Bildung einer schweren fettglänzenden, weißen und kristallinischen Verbindung um, die ein Ester der antimonigen, bezw. metoantimonigen Säure oder ein Antimonylsalz des Pyrogallols sein dürfte.[1]) Da die Fällung eine quantitative ist und lediglich dem Sb, nicht aber anderen Elementen zukommt, so ist das Pyrogallol als ein wahres Spezialreagens auf Sb zu bezeichnen[2]).

Der bei der Umsetzung von Sb(III)-Salzen mit Pyrogallol entstehende Niederschlag ist so feinpulverig, daß bisher seine Kristallform nicht zu bestimmen war. Beträchtliche Mengen freier Mineralsäuren lösen die Verbindung, desgleichen Alkalien, wobei ein nachträglicher Zusatz von Säure den Körper nicht wieder herstellt. Am besten gelingt die Fällung in schwach HCl-saurer Lösung, wobei die Bildung basischer Sb-Salze durch einen Zusatz von Weinsäure oder Seignettesalz hintangehalten werden kann.

Zum mikrochemischen Nachweis wird auf den Objektträger ein Tropfen der sauren und klaren Sb(III)-Lösung gebracht und etwas festes Pyrogallol hinzugefügt. Nach einigem Stehen ist dann unter dem Mikroskop die Bildung von kleinen, kantigen Kristallen der Sb-Pyrogallolverbindung neben langen Nadeln des unverbrauchten Pyrogallols deutlich zu erkennen.

a) Nachweis in einer Brechweinsteinlösung 0,74 [K] [3])
Empfdl. . . . 1 : 1421

b) Nachweis in einer $SbCl_3$-Lösung . . . 0,59 [K]
Empfdl. . . . 1 : 1694

2. Nachweis von Cu mit Benzoinoxim.

Das Benzoinoxim $\begin{matrix} C_6H_5\,CHOH \\ | \\ C_6H_5\,CNOH \end{matrix}$ stellt ein Spezialreagens auf Kupfersalze dar, mit dessen Hilfe der makrochemische Nachweis und die quantitative Bestimmung dieses Elementes

[1]) S. auch Causse, Bayard, Bl. [3]. 7, 794, sowie Rossing, J. 258, 1858.

[2]) Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung des Antimons von anderen Elementen mit Hilfe von Pyrogallol werde ich demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten.

[3]) Ueber diese Reaktionsbezeichnung, siehe F. Feigl, Mikrochemie, 1923, Seite 6.

auch bei Gegenwart anderer Elemente möglich ist[1]). Dieses Reagens liefert mit Cu-Salzen einen amorphen, grünen Niederschlag von

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5\,CHO \\ | \\ C_6H_5\,CNO \end{matrix}\right) Cu,$$

dessen Bildung unter dem Mikroskop deutlich sichtbar ist, wenn als Fällungsmittel eine 5%ige alkoholische Lösung von Benzoinoxim verwendet wird.

Zum Nachweis des Cu wird auf einen Objektträger ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung aufgetragen, ein Tropfen der Reagenslösung zufließen gelassen, erwärmt und hierauf unter dem Mikroskop betrachtet. Neben den farblosen Kristallen des Benzoinoxims sind bei Anwesenheit von Cu grüne Schlieren zu beobachten. Noch deutlicher wird die Bildung des grünen Körpers, wenn durch Zusatz eines Tropfen Glyzerin auf den Objektträger ein schnelles Verdunsten des Alkohols verhindert und eine kleinkristallinische Abscheidung des Benzoinoxims bewirkt wird.

Cu-Bezoinoxim . . . . . 0,018 [K]
Empfdl. . . . . 1 : 55500

(Zu den Versuchen wurde eine neutrale $CuSO_4$-Lösung verwendet).

Herstellung des Benzinoxims:

50 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol wird mit 5 g KCN in 50 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt; beim Erkalten scheidet sich Benzoin ab, das mit Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert wird. Fp. 134°.[2])

5 g Benzoin in 20 ccm Alkohol werden mit einer wässerigen Lösung 4 g $NH_2OH.HCl$ und genau 2,2 g NaOH, 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt und hierauf mit Wasser gefällt. Das so gewonnene Rohprodukt ist aus Benzol oder Alkohol umzukristallisieren. Fp. 151°—152°.[3])

---

[1]) F. Feigl: Ber. d. d. Chem. Ges. 1923, S. 2083.
[2]) Breuer u. Zincke: A. 198, 150.
[3]) Goldschmid und Polonowska, B. 20, 492.

3. Nachweis von Mn mit Benzidin.

Diesen Nachweis, der auf einer Bläuung des Benzidins, $NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2$, durch den Autoxydationsprozeß $Mn(OH)_2 + O - MnO_2 . H_2O$ beruht, habe ich bereits früher in Form von Tüpfel- und Anfärbereaktionen empfohlen[1]), er zeichnet sich durch eine so außerordentliche Empfindlichkeit aus, die es gestattet, in 100 ccm Flüssigkeit durch eine Anfärbereaktion noch 1,2 µg Mn nachzuweisen, was einer Verdünnung 1 : 250000000 entspricht. Es war daher zu erwarten, daß dieser Nachweis, auch nach den klassischen Methoden der qualitativen Mikroanalyse durchgeführt, noch sehr niedere Erfassungsgrenzen bieten dürfte.

Bringt man je einen Tropfen von der auf Mn zu prüfenden Lösung, sowie von reinster KOH auf einen Objektträger, läßt teilweise eindunsten und fügt dann einen Tropfen einer essigsauren Benzidinlösung hinzu, so sind bei Anwesenheit von Mn neben der auskristallisierenden Benzidinbase blaue Flekken oder Körner unter dem Mikroskope wahrzunehmen.

Mn-Benzidinbläuung . . . . 0,00002 [K]

Empfdl. . . . . 1 : 50000000

(Zu den Versuchen wurde eine $MnSO_4$-Lösung verwendet).

4. Nachweis von P_2O_5 mit Benzidin.

Dieser Nachweis beruht auf der Reduktion des Molybdäns in $(NH_4)_3PO_4 . 12 . MoO_3 . aqu.$ zum sogen. „Molybdänblau" unter gleichzeitiger Oxydation von Benzidin zu einer blaugefärbten chinoiden Verbindung. Als Tüpfel- oder Anfärbereaktion durchgeführt[2]), zeichnet er sich nicht nur durch eine erhebliche Empfindlichkeit aus, sondern ist auch spezifisch für P_2O_5. Ebenso wie beim vorstehend beschriebenen Mn-Nachweis mit Benzidin läßt sich auch hier unter dem Mikroskope eine sehr niedere Erfassungsgrenze erreichen.

Ein Tropfen der auf P_2O_5 zu prüfenden Lösung wird auf einen Objektträger gebracht, mit einem Tropfen einer HNO_3-sauren $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung versetzt, teilweise eindunsten gelassen und hierauf nacheinander je 1 Tropfen einer essigsauren Benzidinlösung, sowie verd. NH_3 hinzugefügt. Unter dem

[1]) Chem. Ztg. 1920, 447.

[2]) F. Feigl: Z. f. anal. Ch. 61, 424, 1922.

Mikroskop ist dann bei Anwesenheit von P_2O_5 eine Blaufärbung neben der Abscheidung von Benzidinbase wahrzunehmen.

P_2O_5-Benzidinbläuung . . . 0,015 [K]
Empfdl. . . . . 1 : 66000

(Zu den Versuchen wurde eine $(NH_4)_3$ PO_4-Lösung verwendet).

Mikromethoden zur Fettbestimmung der Milch.

Von Otto Kurz, Wien.

(Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für Milchhygiene und Lebensmittelkunde der tierärztlichen Hochschule in Wien).

Bei entsprechender Menge Milch, stehen eine größere Anzahl von Methoden zur Fettbestimmung zur Verfügung. Am meisten verbreitet ist die Acidbutyrometrie, nach N. Gerber. Für die Fettbestimmung in kleinen Milchmengen werden die Ausschüttelungsmethode nach Gottlieb-Röse[1]) oder das von Bang für Blutuntersuchungen angegebene Verfahren verwendet. H. Liebig[2]) berichtet über halbmikrochemische Milchuntersuchungen. Gottlieb verwendete ursprünglich 10 g Milch bei seinen Untersuchungen; dieses Verfahren wurde von Eichloff und Grimmer[3]) derart abgeändert, daß sie mit 10 ccm bei ihrer Ausschüttelungsmethode das Auslangen finden, um damit eine Fettbestimmung durchführen zu können. A. Röhrig[4]) änderte das Gottlieb Röse'sche Verfahren abermals ab, indem er kleine Büretten mit seitlichem Abflußrohr samt Hahn verwendet. Ivar Bang[5]) führt in seinen Mikromethoden eine genaue Bestimmung verschiedener Blutbestandteile durch.

Eigene Untersuchungen.

I. Verfahren. Kleine 10 ccm Büretten nach Gottlieb-Röse, die 0.1 ccm Teilung besitzen, werden nacheinander mit 2 ccm Milch, 0.2 ccm Ammoniak, 2.5 ccm Alkohol, 2.5 ccm Aethyläther, 2.5 ccm Petroläther beschickt. Das Gemisch wird

[1]) F. Gottlieb. Landwirtsch. Versuchsstat. 1892, 1.
[2]) H. Liebig: Milchw. Zentralbl. 1922, 157, 169.
[3]) Eichloff und Grimmer: Milchw. Zentralbl. 1910, XXIII, 120.
[4]) A. Röhrig: Milchw. Zentralbl. 1905, XVIII. 321.
[5]) I. Bang: Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 5. Aufl., Bergmann, München 1922.

nach der Ausschüttelungsmethode von Gottlieb-Röse behandelt. Nach dem Schütteln wird gelüftet, dann ruhig beiseite gestellt und nach 15 Min. das Volumen der Aetherfettlösung abgelesen und notiert. Nach dieser Zeit werden drei deutliche Schichten ähnlich der Makromethode nach Gottlieb-Röse zu unterscheiden sein. Man lasse über Nacht stehen. Am nächsten Tag wird man beim Ablesen der Aetherfettschichte eine kleine Abweichung von 0.1—0.2 ccm finden, die bei der weiteren Arbeit vernachlässigt werden kann. Man entnehme der Aetherfettlösung 2—4 ccm oder aus der Bürette die gesamte Menge nach dem man den Bodensatz abfließen läßt, und gebe diese in ein gewogenes Wägegläschen. Es empfiehlt sich größere Mengen der Aetherfettlösung zu verwenden, da die Fehlerquellen geringer werden. Das Wägegläschen samt Inhalt gebe man in einen Trockenschrank, der auf 100° C erhitzt ist, worin das Wägegläschen eine Stunde bis zur völligen Entwässerung des Fettes bleibt. Bei der Kuhmilch von Einzeltieren lehrte die Erfahrung, daß es besser ist, das Wägegläschen eine Viertelstunde länger im Trockenschrank zu lassen. Nach dieser Zeit kommen die Wägegläschen für 24 Stunden in den Exsikator. Man kann zwar schon nach 6—12 Stunden abwiegen und berechnen, doch sind immer noch größere Gewichtsabweichungen zu beachten. Das Fett soll frei von jedem Aether- und Alkoholgeruch und dünnflüssig sein, und nach einiger Zeit Fettkristalle abscheiden. Das getrocknete Gläschen samt Inhalt wird gewogen und aus der Differenz das Fett in üblicher Weise gefunden und berechnet.

	Kuh-Mischmilch								
Gerber in %	3.2	2,6	3,4	2.9	3,0	3.1	2,7	3,2	2.9
Aetherfettlösung in ccm	5	5.1	5,0	5.1	5	5	5,2	5 2	5,1
Verw. Aetherfettmenge in ccm	2	2	2 5	2.5	2	2	2	2	2
Gewicht in mg	26,18	20.70	34.07	28.80	23,95	25 03	21.55	25.16	22.92
Resultat in %	3.272	2.639	3,407	2.93	2 983	3 128	2 760	3,250	2.923

	Kuh-Einzelmilch								
Gerber in %	4.7	3.3	2.8	3,0	2,3	3,5	3,6	2,8u	3.5
Aetherfettlösung in ccm	5	5,1	5,1	5	4.9	5	5	5,3	5,1
Verw. Aetherfettmenge in ccm	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Gewicht in mg	38.00	25.90	21,45	24 02	18.75	27.91	29 14	26,97	27.75
Resultat in %	4.75	3,302	2,834	3.025	2.297	3,490	3,640	2,769	3,543

	Ziegenmilch					Pferdemilch (Pinzgauer)			
Gerber in %	3,6	3	3,1	2,7	3,1	1,6	2,1	3.8	8,4
Aetherfettlösung in ccm	5	5,1	5,1	5	5,2	5,1	5,1	5,1	5
Verw. Aetherfettmenge in ccm	2	5	2	2	4	2	4	2	5
Gewicht in mg	29,50	60,85	24.80	22.02	48.82	13.32	33,67	29,82	168,01
Resultat in %	3,692	3 04	3.17	2.77	3.17	1.698	2.125	3 802	8,400

	Kuh-Mischmilch gekocht					Kuh-Einzelmilch gekocht			
Gerber in %	1.9	1,9	3.0	2.5	3.1	4.6	4.6	2.0	4.6
Aetherfettlösung in ccm	5,2	5.1	5.2	5,1	5,3	5,1	5,3	5,1	5 2
Verw. Aetherfettmenge in ccm	5,2	2	2	2	2	4	2	2	4
Gewicht in mg	38,50	15,02	23,55	20,00	23.80	73.00	14.91	15.12	71.02
Resultat in %	1,92	1.90	3.06	2.55	3.15	4,650	4,97	2.02	4,61

II. Verfahren. In diesem Verfahren wurde versucht, das Milchfett so zu bestimmen, daß man die Milch zuerst mit Löschpapier aufgesaugt und nach der Methode von I. Bang durch geeignete Extraktion vom Fett befreit.

I. Bang schreibt folgendes zur Fettbestimmung des Blutes: „Ebenso wie sich der Traubenzucker durch die Reduktionsmethoden bestimmen läßt, können auch die Lipoide nach einem ähnlichen Verfahren bestimmt werden. Das Prinzip desselben besteht darin, daß Chromsäure von den Fettarten reduziert wird, und zwar ist die reduzierte Menge der vorhandenen Lipoidenmengen genau proportional. Der Ueberschuß an Chromsäure setzt eine äquivalente Jodmenge in Freiheit. Da die Fettarten aber viel stärker als der Zucker reduzieren, verwendet man auch für die Mikroanalyse besser n 10 als n/100-Lösungen. 0.1 mg Triolein reduziert nämlich 0.245 ccm n 10-Chromsäurelösung, entsprechend 0.245 ccm n/10-Jodlösung, während 0.1 mg Traubenzucker 0.24—0.28 ccm n 10-Jodlösung verbraucht. Es hat sich herausgestellt, daß Cholesterin und Cholesterinester genau dieselbe Chromsäuremenge verbrauchen, während 0.1 mg Phosphate viel weniger, nämlich 0.17 ccm n 10-Chromsäure reduzieren. 0.1 mg Fettsäuren reduzieren 0.25 ccm Chromsäure. Für die Bestimmung werden die Lipoide immer in Lösung angewandt. Vor dem Zusatz der Chromsäure muß aber das Lösungsmittel vollständig entfernt werden, da es gleichfalls Chromsäure verbraucht. Dies ist jedoch leicht zu erreichen, da sämtliche übliche Lösungsmittel flüchtig sind. Weiter hat es sich gezeigt, daß nur drei Lösungsmittel praktisch brauchbar sind, nämlich Benzol, Petroleumäther (Siedepunkt 50—70°) und Alkohol. Alle diese müssen vor dem Gebrauch durch nochmalige Destillation gereinigt werden. Einmal gereinigt, sind sie haltbar. Nach Abmessung einer gegebenen Menge Fettlösung — die im allgemeinen nicht mehr als 1 mg Substanz enthalten soll — in ein Proberöhrchen wird 1 ccm einprozentige Natronlauge zugesetzt und die Mischung in einem Sandbade so lange erhitzt, bis jeder Geruch nach dem Lösungsmittel geschwunden ist. Infolge der Anwesenheit des Alkalis verteilt sich das Fett zu einer Emulsion, in welcher Form es von der Chromsäure rasch oxydiert wird. Ohne Alkalizusatz ballt sich das Fett usw. zusammen und wird nur langsam und unvollständig von der Chromsäurelösung angegriffen. Nachher setzt man genau 1 ccm n/10-Chromsäurelösung hinzu und kühlt ab, bezw. läßt stehen, bis die Mischung erkaltet ist. Die Chromsäurelösung enthält 4.9033 g Kaliumbichromat und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in Liter. Sie darf nicht mit Gummischläuchen oder überhaupt mit organischen Substanzen in Berührung kommen. Schließlich fügt man aus einer Bürette mit Glashahn 5 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und läßt die Mischung ruhig mindestens 15 Minuten am Stativ stehen. Die Reduktion ist beendet.

Während der Reduktion schlägt die reingelbe Farbe der Chromsäure infolge der Bildung von grünen Chromoxyd in gelb-grün um. Eine reine grüne Farbe zeigt, daß die Chromsäure verbraucht worden ist. Die Analyse ist deshalb jedoch noch nicht ungiltig. Man muß in diesem Falle nur

nach Bedarf noch 0.5—2 ccm mehr hinzusetzen, bis sich eine bleibende gelbgrüne Farbe zeigt. Setzt man mehr als 2 ccm Chromsäure im ganzen hinzu, dann muß man auch mehr Schwefelsäure — 2.5 ccm — zufügen. Schließlich füllt man das Proberöhrchen mit Wasser, gießt den Inhalt in ein Becherglas und spült zweimal mit Wasser nach bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 100—150 ccm. Nach Zusatz von 1 ccm fünfpozentriger Jodkaliumlösung und ein paar Tropfen Stärkelösung titriert man n 10-Thiosulfatlösung bis zum Umschlag in schwarzgrün (von Chromoxyd bedingt). Durch blinde Versuche wird der Chromsäureverbrauch der Reagenzien festgestellt.

Die Berechnung ist einfach. Die Chromsäuremenge a weniger der verbrauchten Thiosulfatlösung b, dividiert durch den Faktor 2.45 entspricht der Fettmenge in mg. Von der zugesetzten Chromsäuremenge muß außerdem die durch die blinden Versuche festgestellte Menge Chromsäure, welche von den angewandten Reagenzien verbraucht wird, abgezogen werden."

Für die vorliegenden Zwecke wurden kleine Stückchen Löschpapier, welche durchschnittlich 70 mg schwer sind, verwendet, die vorher im Trockenschrank bei 70—80° Celsius getrocknet und im Exsiccator 24 Stunden belassen waren. Einführen und Entnehmen der trockenen und gewogenen Papierstückchen hat mittels Pinzette zu geschehen. Zu beachten ist, daß das Papier nicht länger als eine Minute in die Milch getaucht werde, da sonst zu viel aufgesaugt wird. Man lasse das Papierstückchen zuerst an der Luft und dann bei 40° Celsius drei bis fünf Minuten lange im Trockenschrank trocknen, dann wird abermals gewogen um das Gewicht der aufgesaugten Milch zu bestimmen. Das so vorbereitete Papierstückchen wird nun in eine Eprovette gegeben und wie beim Verfahren I überschichtet mit 0,2 ccm Ammoniak, 2,5 ccm Alkohol, 2,5 ccm Aethyläther, 2,5 ccm Petroläther. Nachher wird einigemale tüchtig durchgeschüttelt und berücksichtigt, daß das Papierstückchen gut in der Flüssigkeit untertaucht. Der Stand der Flüssigkeit ist zu notieren. Nach 24 stündigem Stehen ist das Fett in Lösung gegangen, die übrigen Bestandteile der Milch aber besonders das Eiweiß durch das Papier zurückgehalten. Die Aetherfettlösung soll klar und durchsichtig sein, was für die weitere Behandlung sehr wesentlich ist. Läßt man zuviel Milch durch das Papier aufsaugen, so schwimmen gewöhnlich kleine Löschpapierstückchen in der Aetherfettlösung nebst den übrigen Bestandteilen der Milch. Aus dieser Aetherfettlösung ist jetzt — eine gegebene Menge zu entnehmen — die durchschnittlich nicht mehr als 1 mg Fett enthalten darf und nach

der Methode der Fettbestimmung des Blutes nach I. Bang zu behandeln ist. Es wurden durchschnittlich 0,2 bis 0,25 ccm Aetherfettlösung bei den Untersuchungen verwendet. Die Berechnung ist wie üblich.

	Kuhmilch			Ziegenmilch					
Gerber in %	4.0	2,8	3.6	4,7	2,7	3,2	3.7	2.7	2,5
Milch in mg	178.08	175,3	172	180,07	185,8	180.0	2,12	230,15	170,05
Aetherfett in ccm	7,8	8	7,8	8,2	8	7,5	7.9	7,7	7,8
Verw. Aetherfettmenge in ccm	0,25	0,2	0,2	0,25	0,25	0 25	0,25	0.25	0,3
Fett in mg	0,261	0,222	0,163	0,261	0,204	0,261	0,261	0.204	0,163
Resultat in %	4,57	2,783	3.672	4,755	2,763	3,384	3.871	2,729	2,458

Die nach Verfahren I und II erzielten Ergebnisse zeigen untereinander Uebereinstimmung, gegenüber der Acidbutyrometrie Abweichungen von 0.03 bis 0.17 %. Die Ursache dieser Abweichung dürfte im Verfahren selbst gelegen sein, sowie in der Umständlichkeit der Vorbereitungen. Umstände, die zu Fehlerquellen führen können, sind: Wägefehler, Niederschlag von Kondenswasser aus der Luft, Veränderungen des Aethers, Oxydation des Fettes und eine eventuell ungenügende Entfettung des Papieres. All diese Umstände werden durch das Trocknen der Papierstücke bei Verfahren II erschwert. Diese Fehlerquellen sind zu berücksichtigen, wenn man genaue Ergebnisse erzielen will.

Verfahren II. Ausgehend von dem Gedanken, daß das in 140 bis 230 mg Milch auf analytischem Wege eine Fettbestimmung durchzuführen ist, wurde versucht, in 1 ccm Milch das Fett zu bestimmen, dann in 0.5 und in 0.25 ccm. Am besten hat sich da nach einigen Untersuchungen 0.5 und 0.25 ccm bewährt. Da nicht immer eine 0.25 ccm Pipette zur Verfügung steht, ist es am besten eine Verdünnung herzustellen und selbe vor ihrer Verwendung gut durchzuschütteln. Empfehlenswert ist die Verdünnung herzustellen, wenn man vermu-

tet, daß der Fettgehalt über 3.5% hinausgeht. Bei dieser Untersuchung bereite man sich nach der obigen Vorschrift ebenfalls eine Aetherfettlösung. Wohl einen Nachteil hat dieses Verfahren, daß die Milch bei dieser Konzentration nicht vollständig in Lösung geht, besonders wenn man 0.5 ccm Milch zur Analyse verwendet. Die Schichten sind hier dieselben, wie bei dem Verfahren I. Ungefähr 3—5 Minuten nach dem Durchschütteln ist das Volumen der Aetherfettlösung abzulesen und zu notieren. Dies darf nicht versäumt werden, da am nächsten Tag das Bild der Schichten sich verändert, weiters wird die Aetherfettlösung nach demselben Verfahren behandelt wie früher, mit dem Unterschiede, daß bei 0.5 ccm Milch von vornherein gleich 2 ccm Chromsäure und 6—7 ccm Schwefelsäure hinzuzusetzen sind. Zur Analyse können ebenfalls 0.2—0.25 ccm Aetherfettlösung verwendet werden. Unter Berücksichtigung aller gewichtsanalytischen Regeln werden von 10 Analysen höchstens 2 oder 3 einen anderen Farbenton aufweisen, die übrigen werden ganz einheitliche Farben zeigen. Die Farbe soll nach beendeter Reduktion eine schön gelbgrüne sein und nach Zusatz der Jodkaliumlösung in eine rein goldgelbe übergehen, dann ist das Endergebnis am vorzüglichsten. Die Berechnung hat in diesem Falle durch zwei Proportionen zu erfolgen. Erstens wird berechnet, wieviel Fett in den 0.25 ccm Aetherfettlösung enthalten ist und dann der Prozentsatz zur Milch. Z. B.: 0.5 ccm lieferten 5.7 ccm Aetherfettlösung, davon wurden zur Analyse 9.25 ccm verwendet, die Gewichtsanalyse ergibt 0.571 mg Fett. So ist die Proportion folgende: $0.25 : 0.571 = 5.7 : X$. Ist das Gewicht des Fettes in 0.5 ccm Milch bekannt, so kann der Prozentsatz einfach berechnet werden. Werden 0.25 ccm Milch zur Analyse verwendet, so ist es am besten, die Milch zu verdünnen, und zwar werden 0.5—2 ccm Milch entnommen und mit derselben Pipette die gleiche Menge Wasser zugefügt, damit die an der Pipette haften gebliebenen Fetteilchen für die Analyse nicht verloren gehen. Im weiteren Verlauf ist das Verfahren dasselbe, die Berechnung ist ebenfalls die gleiche wie oben, nur auf 0.25 ccm Milch zu beziehen.

Bei diesem Verfahren der Fettbestimmung der Milch sind zwar auch kleine Abweichungen von 0.003—0.05% gegenüber der Acidbutyrometrie zu verzeichnen, doch können diese ganz

außer Acht und unberücksichtigt bleiben, da sie niemals über 0.1% hinausgehen. Eine Oxydation des Fettes ist nicht gänzlich auszuschalten, daher ist es zu erklären, daß von 10 durchgeführten Analysen nicht alle ein ganz einheitliches Ergebnis zeigen. Dieses brauchbare Ergebnis gab Veranlassung zu weiteren Versuchen, ob es nicht möglich wäre, aus einer Aetherfettlösung, wo 2 ccm Milch für die Wägemethode verwendet werden, eine Fettbestimmung durchzuführen. Es ist auch aus dieser Aetherfettlösung auf analytischem Wege eine Fettbestimmung zu erzielen, doch die Mengen der Aetherfettlösung, welche zur Verwendung kommen, sind derart klein, 0.03 ccm, daß Ablesefehler unvermeidlich sind.

	Kuhmilch				Ziegenmilch				
Gerber in %	2,6	3.4	4,7	6,0	3,0	2,5	3,1	3.6	3,7
Milchmenge in ccm	0,5	0,5	0,25	0,25	0.25	0,25	0.5	0,5	0,5
Aetherfett in ccm	5,7	5,6	5,6	5,9	5,4	5,6	5,6	5,7	5,7
Verw. Aetherfettmenge in ccm	0,25	0,20	0.25	0,20	0,20	0,25	0,30	0,2	0,50
Fett in mg	0,571	0,612	0,530	0,53	0,281	0,287	0.571	0.653	0,163
Resultat in %	2,604	3,427	4,74	6,04	3,928	2,516	3,137	3,602	3,716

Auf Grund vorstehender Ergebnisse wurden diese Methoden auch auf Hundemilch ausgedehnt. Der hohe Fettgehalt der

Verfahren I.

Rasse	Gerber	Aetherfett in ccm	Gewicht in mg	Resultat
Foxt.	—	5	37·55	4 68 %
Weisser Hund . .	—	5	21·14	2·51 %
Griffon Bast. . .	—	5·1	22·08	2·805 %
Bully	—	4·8	80·5	9·66 %
Bully	—	5·1	84·97	10·81 %

Hundemilch läßt das Verdünnen der Milch für das Verfahren III von vornherein empfehlenswert erscheinen.

Verfahren III.

Rasse	Gerber	Milchmenge	Aetherf. in ccm	Verw. Aeth.-Fettmenge	Fett in mg	Resultat
Schäferhund	—	0·25	5·5	0·2	0 408	4·8%
Schnautzer	—	0·25	5 6	0 2	0·408	4·56%
A. Terrier	—	0·5	5·3	0·2	0·734	3·98%
Dobermann	—	0·5	5·6	0·2	1·102	6·171%
Schnautzer	8 2%	0 25	5·6	0·2	0·734	8·22%
Schäferhund	—	0·25	5 6	0·2	0·695	7·79%
Roter Hund	—	0·25	5·4	0·25	0·612	5·28%
Schnautzer	—	0·25	5·3	0·2	0·775	8·214%
Bully	—	0 25	5·5	0·2	0·695	7·64%
Bully	9%	0·25	5·7	0·2	0·816	9·30%
Dobermann	—	0·25	5·4	0·2	0·612	6·61%

Zusammenfassung.

Es ist möglich, in 0.25 ccm Milch das Fett mit übereinstimmender Genauigkeit gegenüber der Acidbutyrometrie zu bestimmen.

Von den drei Verfahren zeigt das Dritte, wie die Tabellen zeigen, die besten Ergebnisse.

Das Verfahren ist für solche, die mit chemischer Arbeit vertraut sind, leicht zu handhaben.

Hauptsächlich für Milchproben kleiner Versuchstiere, welche jetzt bei wissenschaftlichen Arbeiten Verwendung finden, sind die vorstehenden Methoden geeignet.

Mikroelektrolitische Bestimmung des Goldes.

Von K. Fuchs, Wien.

(Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien).

Versuche, kleine Goldmengen quantitativ zu bestimmen, ergaben, daß die Abscheidung aus cyankalischer Lösung im Mikroelektrolysenapparat von Pregl nicht nur günstige Resultate liefert, sondern auch wenig Zeit beansprucht.

Die Elektrolyse aus salzsaurer Lösung gibt zwar vollkommen entsprechende Werte in ebenso kurzer Zeit, doch stört bei höheren Stromdichten (es wurde mit 2—3 Volt und 3—5 Ampère gearbeitet) die Entwicklung von Chlor. Man mußte daher die Anode durch Ueberschichten der Lösung mit Toluol welches das freiwerdende Chlor absorbiert, schützen. Außerdem fällt aus salzsaurer Lösung das Gold leicht schwammig aus. Daher ist die Fällung aus cyankalischer Lösung vorteilhafter. Gearbeitet wurde in folgender Weise:

Die cyankalische Goldlösung wird bis nahe zum Sieden erhitzt und dann der Strom eingeschaltet. Die Spannung betrage 3—3.5 Volt und die Stromstärke 3 Ampère. Ein kurzes Aufkochen während der Elektrolyse ist deshalb von Vorteil, weil die Lösung dadurch gut gemischt wird. Nach 10 Minuten löscht man die Flamme und kühlt das Elektrolysengefäß durch Eintauchen in kaltes Wasser. Nach weiteren 5 Minuten ist die Abscheidung beendet. Die Elektroden werden, ohne den Strom vorher zu unterbrechen, schnell aus der Lösung entfernt und die Kathode nacheinander in destilliertes Wasser, Alkohol und Aether getaucht und über der Flamme eines Bunsenbrenners getrocknet. Im übrigen wurde genau nach den Vorschriften Pregls für die Kupferbestimmung[1]) gearbeitet. Versuche mit Goldmengen von 0.2—5 mg ergaben befriedigende Werte, z. B.:

ccm verwendete Goldlösung (0·4925 g Gold im l)	berechnet	gefunden
10	4.925 mg	4.925 mg
10	4.925 mg	4.920 mg
5	2.462 mg	2.460 mg
1	0.492 mg	0.490 mg
0·5	0.246 mg	0.242 mg

Durch Erhöhung der Spannung und Stromstärke läßt sich die Elektrolyse noch weiter abkürzen. Das Gold wurde nach Perkin und Preble[2]) von der Kathode durch Cyankaliumlösung, der einige Tropfen Perhydrol zugesetzt waren, gelöst.

[1]) Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. 1923, S. 164—174.

[2]) Elektrochemische Zeitschrift 11, 69.

Die Nickel-dimethyl-glyoxim-Reaktion im Dunkelfeld.

Von F. Kirschner, Wien.

Wenn in Metallegierungen oder Metallüberzügen auf Ni geprüft werden soll, leistet die mikrochemische Methode unvergleichliche Dienste. Ein Tropfen Aetzmittel auf die zu prüfende Metallfläche aufgetragen, genügt meistens als Untersuchungsmaterial.

Die Anwesenheit von sehr geringen Spuren Ni gegenüber der Menge anderer Metalle, wenn auch ohne störenden Einfluß, bedingt eine beträchtliche Verdünnung, welche wiederum das Entstehen ganz feiner Nadeln zur Folge hat.

Letztere sind z. B. bei 1 : 400000 – 1 : 500000 Ni nicht mehr sehr zahlreich, aus welchem Grunde das Durchmustern des Präparates der besseren Uebersicht halber mit schwacher Vergrößerung, etwa 100fach, bequemer ist. Das Aufsuchen der seltenen und kleinen rötlichen Nadeln ist immerhin bei gewöhnlicher Beleuchtung etwas mühsam. Vorzüge der Dunkelfeldbeleuchtung kommen in diesem Falle sehr zu statten.

Es sei nun hervorgehoben, daß im Dunkelfeld diese typisch roten Nadeln leuchtend smaragdgrün erscheinen und nur zusammenhängende Nadelbüschel ihre rote Farbe beibehalten. Wenn bereits im Gesichtsfeld festgestellt ist, wie und wo die Nadeln schweben, dann ist es allerdings manchmal möglich, dieselben bei Normalbeleuchtung wieder zu erkennen.

Vergleichsversuche mit bekannten Probelösungen haben im vorliegenden Falle ergeben, daß obige Reaktion als Tüpfelreaktion (T) bis etwa 1 : 50000 noch deutlich genug als Farbreaktion in der Eprouvette (F) 1 : 500000 und darüber einwandfrei ist. Sind aber andere die Reaktion nicht beeinträchtigende Metalle in überreicher Menge zugegen, so wird die Empfindlichkeit der Eprouvettenreaktion wesentlich herabgesetzt, was bei der mikrochemischen Ausführung der Reaktion nicht der Fall ist.

Mit absoluter Sicherheit konnte unter dem Mikroskope noch Nickel in einer Lösung nachgewiesen werden, welche 1 mg Ni neben 500 mg Fe in 3 Liter Wasser enthielt = 0.0003 [K].

Referate.

Th. Sabalitschka u. C. Schmidt: Nachweis von Nitraten in vegetabilischen und animalischen Materialien. Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 33, (1923), 181. Beim Nachweis von Nitraten in Nahrungsmitteln, Drogenpulvern u. dgl. versagen die sonst üblichen Reaktionen. Bei den Reaktionen, bei welchen konz. Schwefelsäure in Anwendung kommt, stört die bei organischem Material stets eintretende Dunkelfärbung. Die Verf. geben für die Diphenylamin-Schwefelsäure-Reaktion ein Verfahren an, das diesen Uebelstand vermeidet: Man bringt eine Messerspitze des zu untersuchenden Materials auf ein Uhrglas, und zwar nicht ganz in die Mitte desselben. Auf das Uhrglas gibt man weiters einige Tropfen konz. Schwefelsäure, wobei man das Uhrglas vorläufig etwas geneigt hält, so daß die Schwefelsäure noch nicht in Berührung mit dem organnischen Material kommt. Sodann betupft man ein anderes Uhrglas in der Mitte seiner konkaven Fläche mit einem Glasstab, der vorher in Diphenylamin-Schwefelsäure eintauchte. Mit dem letzteren Uhrglas bedeckt man das erstere und bringt nun erst dieses in eine solche Lage, daß die konz. Schwefelsäure das zu prüfende Material erreicht und allmählich durchtränkt. Sind Nitrate zugegen, so färbt sich die an dem Uhrglas haftende Diphegylaminlösung je nach ihrer Menge alsbald oder allmählich mehr oder weniger blau. Die Uhrgläser müssen gut schließen. Flüssigkeiten oder stark wässerige Materialien sind erst auf dem Wasserbad zur Trockene einzudampfen.

Ist Jodid oder Bromid zugegen, so verfährt man ebenso, nur beobachtet man die Färbung erst nachdem das zu prüfende Materials bereits 10 Minuten mit Schwefelsäure durchfeuchtet ist und Brom und Jod sich abgesetzt haben. Ist neben Bromid und Jodid noch Nitrat vorhanden, so ist nach 10—20 Minuten die blaue Färbung deutlich zu sehen. Jod allein färbt die Diphenylamin-Schwefelsäure schwach grau bis violett, aber nicht blau. Brom verursacht keine Färbung des Tröpfchens.

Gestört wird die Reaktion durch die Gegenwart von Chromat und Chlorid nebeneinander. In diesem Falle muß das Chromat zuerst entfernt werden. Eine Methode hierzu ist angegeben. L. Kofler.

R. Kempf: Ueber ein neues Verfahren der Mikrosublimation. Zeitschr. f. analyt. Chemie 62 (1923) Heft 7/8. Verf. bringt die Beschreibung und Abbildung eines neuen Apparates für Mikrosublimation. Die Vorrichtung stellt im wesentlichen eine elektrische Heizplatte dar, die auf einem Porzellanfuß montiert und zwecks selbsttätiger Temperaturregelung mit einem Relais verbunden ist. Unter einer etwa 1 cm dicken quadratischen Messingplatte von 12 cm Kantenlänge befinden sich zwei Heizwiderstände aus Nickelchromdraht, die je nach der erforderlichen Maximaltemperatur entweder hintereinander oder einzeln oder parallel geschaltet werden können. Zur Einführung eines Thermometers dient ein die Platte unmittelbar unter ihrer Oberfläche durchziehender Kanal. Eine mit Skala versehene Schraubentrommel gestattet, die Heizplatte auf jede beliebige Temperatur, innerhalb eines Grades genau, konstant einzustellen. Es wird also jeweils nur soviel Strom verbraucht, als zur dauernden Einhaltung der betreffenden Temperatur eben notwendig ist. Die Heiztemperatur ist unabhängig von den Schwankungen sowohl der Zimmertemparatur und der Netzspannung als auch von etwaigen Widerstandsänderungen des Netzdrahtes im Laufe der Zeit, wodurch ein müheloses exaktes Arbeiten ermöglicht wird, ohne daß zur Ueberwachung der Stromintensität der Gebrauch eines Ampèremeters notwendig wäre.

Nach einer genauen Beschreibung der Arbeitsweise folgen einige mit Mikrophotogrammen illustrierte Anwendungsbeispiele: Schwefel, Benzoesäure, Indigo, Thein, Theobromin usw. L. Kofler.

L. Rosenthaler: Neue mikrochemische Alkaloidreaktionen. Schweiz. Apoth. Ztg. 61 (1923) 118. Als Reagens verwendet der Verf. zunächst [Diammino-tetranitrito-kobalti]-Kalium. Die Reaktion wird entweder so angestellt, daß man das Alkaloid oder Alkaloidsalz in einem Tropfen der gesättigten Lösung des Reagens bringt oder so, daß man ein Kriställchen des Reagens in einen Tropfen Alkaloidlösung einträgt. Die nicht selten auftretenden Verzögerungen in der Ausscheidung der Kristallisation lassen sich durch starkes Reiben mit einer Nadel oder einem Glasstab beseitigen. Alle mit dem genannten Reagens entstehenden Alkaloidfällungen sind gelb. Kristallfällungen werden für fol-

gende Alkaloide beschrieben: Brucin, Cocain, Stovain, -Eucain, Novocain, Chinin, Cinchonin, Hydrastinin, Morphin, Codein, Apomorphin, Pilocarpin und Strychnin.

Ausgehend von der Ueberlegung, daß sich unter den bisher angewandten Alkaloidreagentien mehrere befinden, deren Kalium- und Ammoniumverbindungen schwer löslich sind, so die Platinchlorwasserstoffsäure, Ueberchlorsäure und Pikrinsäure, wurden auch andere Stoffe, die schwerlösliche Kalium- und Ammoniumverbindungen besitzen, herangezogen.

[Hexanitrito-kobalti]-Natrium. Eine Lösung von 2.0 g Kobaltnitrat und 2.5 g Natriumnitrit in 6.5 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig wurde nach dem Aufhören der Gasentwicklung solange mit Weingeist versetzt, als noch eine Fällung erfolgte. Der Niederschlag wurde mit Weingeist ausgewaschen und in 10 g Wasser gelöst. Mit diesem Reagens wurde Kristallbildung nur beim Cocain, Tropacocain und Heroin beobachtet.

Kupfer-Blei-Nitrit-Reagens. Man mischt eine Lösung von je 0.5 g Kupferazetat mit Bleiazetat in 10 g Wasser mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 10 g Wasser. Mikrochemisch brauchbare Reaktion gibt dieses Reagens mit Brucin, Cocain, Hydrastinin, Pilocarpin und Strychnin.

Zum Schluß werden noch einige Alkaloidperchlorate beschrieben für Akonitin, Brucin, Hydrastinin, Morphin und Strychnin. Verf. stellt die Reaktion so an, daß er zu der Lösung der Alkaloide in n/10 Salzsäure einige Körnchen Natriumperchlorat hinzufügt. Fast alle beschriebenen Kristallfällungen sind im Original abgebildet.

L. Kofler.

H. Lux. „Serologische Trächtigkeitsdiagnose bei Hunden mittels der Mikro-Abderhalden-Reaktion nach Pregl—de Crinis." Fermentforschung 1923, VII. S. 160.

Nach den mit Tabellen belegten Untersuchungsergebnissen ermöglicht die Mikro-Abderhalden-Reaktion nach Pregl—de Crinis die Gravität bei der Hündin bereits von der zweiten Woche an relativ sicher zu erkennen; das Blut muß dem 24 Stunden hungernden Tiere entnommen werden.

Zaribnicky.

A. Schaunert: „Minimetrische Blutuntersuchungen bei Haustieren." Berliner Tierärztliche Wochenschrift 1923. S. 291.

Angabe von Grenzwerten einiger Blutbestandteile, welche durch minimetrische Methoden an verschiedenen Tieren bestimmt wurden. Es

kamen in Betracht: Zucker, Rest-N, Harnstoff-N, Gesamtkreatinin, Kreatinin, Harnsäure. Zaribnicky.

A. v. Szent-Györgyi, Groningen: Ueber Trocknen und Wägen in der Mikroanalyse. Biochem. Zeitschr. 136, pag. 102 bis 106 (1923).

Nach Beobachtungen des Verfassers erweist es sich als notwendig, bei feuchtem Klima einige Veränderungen am Pregl'schen Asbestfilterröhrchen vorzunehmen, z. B. eingeschliffene Kappe, durchwegs kapillares Ausflußrohr. Nur so erreicht man hinlängliche Gewichtskonstanz. Weiters wird empfohlen, zwecks besserer Verteilung des Niederschlages die Asbestschichte mit Glaswolle zu bedecken. Auch ein kleiner Trockenschrank für die Filterröhrchen wird angegeben. Philippi.

Richard Kuhn, München: Zur Mikrobestimmung der Phosphorsäure. Ztschr. f. physoiol. Chemie 129, 64—79 (1923).

Verfasser sah sich im Willstätter'schen Labor. vor die Aufgabe gestellt, in Enzympräparaten z. B. Hefesaccharose sehr geringe Mengen P (0.3—0.2%) quantitativ zu bestimmen. In einigen Fällen war auch As vorhanden. Eine Modifikation der Lieb'schen Methode (Pregl, Die quantitative Mikroanalyse, Berlin 1917), führte ihn mit großer Genauigkeit zum Ziele. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Philippi.

G. Wagner: Ein neuer Mikrobombenofen. (Hamburg, Staatslabor.). Ztschr. f. angew. Chemie 36, 494—496 (1923).

Angaben über einen neuen, billigen Mikrobombenofen, ein Quarzfilterröhrchen mit Heberohr und ein Oefchen für das Quarzfilterröhrchen. Während Bombenofen, Filterröhrchen und Oefchen dazu, nichts prinzipiell neues, sondern nur kleine Verbesserungen bezw. Verbilligungen darstellen, bietet das Heberohr für Bariumsulfat ein Novum in mikroanalytischen Kunstgriffen. Dadurch, daß das Röhrchen im aufsteigenden Aste nur ein Drittel bis ein Viertel des Lumens des absteigenden Astes besitzt, wird im aufsteigenden Teile eine größere Strömungsgeschwindigkeit und damit das Mitnehmen auch schwerer Niederschläge, wie Bariumsulfat, gewährleistet. Philippi.

G. Fontès u. L. Thivolle: Neues Verfahren zur gänzlichen Einäscherung und zur molybdo-manganimetrischen Mikrobestimmung des Eisens in Geweben. C. r. soc. de Biologie 89. Seite 587.

Durch Aufschließen von 50 g Gewebe (bei einem Maximalgehalt an Eisen von 1 mg) mit konz. Salpetersäure, eindampfen zur Trockene, nachfolgendem Erhitzen des Rückstandes mit MgO auf 350° erhält man eine weiße Asche. Diese wird in HCl gelöst, woraus nach dem Verdünnen das Eisen mit Nitrose-β-Naphtol als grüner Niederschlag ausgefällt wird, filtriert und nach dem Einäschern das gebildete Ferrioxyd im Wasserstoffstrom reduziert und unter Hinweis auf eine frühere Arbeit (Bull. Soc. Chim. de France 38, Seite 849, weiter bestimmt wird. Strebinger.

A. Benedetti-Pichler, Graz: Mikrokupferbestimmung in Werkstättenabfällen, Metallaschen, Spänen und Kup-

ferlegierungen durch Elektrolyse. Ztschft. f. analyt. Chemie 1923, Seite 321.

Mit Hilfe des von Pregl beschriebenen Mikroelektrolysenapparates wurden Kupferbestimmungen in verschiedensten Materialien durchgeführt, jedoch nicht wie nach Pregl in schwefelsaurer Lösung, sondern in salpetersaurer Lösung, der etwas Kaliumsulfat und Alkohol zugesetzt wurde, bei einer Spannung von 2.7—3.1 Volt. Die Hauptmenge des Kupfers wird in der Wärme zur Abscheidung gebracht und der Rest schlägt sich dann beim Erkalten an der Drahtnetzelektrode nieder. Nach raschem Eintauchen der Kathode in destilliertes Wasser und Trocknen, wird das Kupfer gewogen. Die angegebenen Analysenergebnisse beweisen die Brauchbarkeit dieser rasch durchführbaren Methode. Strebinger.

Bücherschau.

Behrens-Kley: Organische mikrochemische Analyse von P. D. C. Kley, Prof. der Mikrochemie an der Technischen Hochschule in Delft. Leipzig 1922. Verlag Leopold Voss.

Das vorliegende Buch (455 Seiten) stellt zugleich die zweite Auflage der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindunngen" von H. Behrens dar. Das Kapitel „Die wichtigsten Faserstoffe" ist weggefallen, desgleichen wurde die quantitative mikrochemische Analyse nicht aufgenommen, um den qualitativen Charakter des Werkes zu wahren. Besonders ausführlich ist das Kapitel über die Bestimmung des Brechungsindex wegen seiner Wichtigkeit für die Untersuchung der Alkaloide gehalten.

Das für jeden Organiker überaus wertvolle Buch behandelt die qualitative mikrochemische Charakterisierung fast aller Hauptgruppen der organischen Chemie. Den Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Chinonen, Basen, Pflanzenalkaloiden, aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren und Carbamiden sind die einzelnen Abschnitte gewidmet. Dabei wird in jedem einzelnen Kapitel Wert auf die allgemeine Uebersicht der ganzen Gruppe gelegt und eine Fülle wertvoller Ratschläge für die Trennung und Erkennung verwandter Derivate gegeben. Reich ist das Buch auch an experimentell technischen Winken von allgemeiner Anwendbarkeit. Beim Studium des Buches hat man überhaupt den wohltuenden Eindruck, daß es sich auch hier nicht nur um eine sorgfältige Zusammenstellung der bereits vorhandenen Literatur handelt, sondern daß ein gewiegter und erfahrener Experimentator das ganze große Gebiet mit eigener Hand durchgearbeitet und die bereits vorhandenen Erkennungsreaktionen dabei noch um eine große Zahl neuer Reaktionen bereichert und kritisch auf ihre Verläßlichkeit durchmustert hat.

Philippi.

Fritz Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, von F. Pregl, zweite Auflage. Berlin 1923. Verlag J. Springer.

Die zweite Auflage dieses Standardwerkes ist vor kurzem, in französischer Sprache übersetzt, erschienen.

Herausgeber und verantwortl. Redakteur: Ing. J HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse Nr. 19.
Buchdruckerei STEPHAN SZABO (verantwortl. Stephan Szabo), Wien, II. Leopoldsgasse Nr. 1.
Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.